

BESTIMMUNG DER RELATIVEN FLUORESZENZINTENSITÄT UND FLUORESZENZAUSBEUTE DURCH POLARISATIONSMESSUNGEN

Von I. KETSKEMÉTY

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged

(Eingegangen am 15. März 1958)

Es wird eine neue, mittels Polarisationsmessungen durchführbare Bestimmungsmethode der relativen Fluoreszenzausbeute von Lösungen kurz besprochen.

Bekanntlich gibt es Parameter, die die Fluoreszenzausbeute (Quanten- oder Energieausbeute) stark beeinflussen, deren Veränderung aber praktisch keine Wirkung auf das wahre Emissionsspektrum der Lösung ausübt. (Solche Parameter können sein: die Konzentration des lumineszierenden und die des auslöschenden Stoffes, innerhalb eines gewissen Intervalls die Temperatur, die Viskosität usw.). Ist die relative Ausbeute¹ als Funktion $\eta(h)$ eines solchen Parameters h zu bestimmen, so kann man folgendermaßen vorgehen.

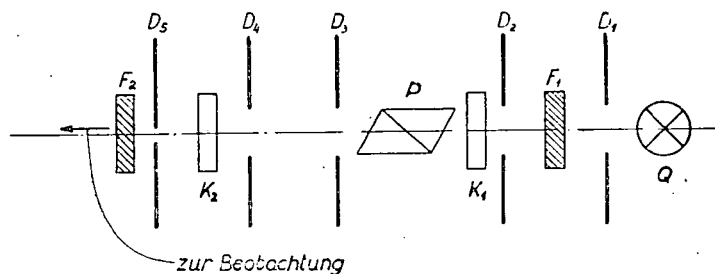


Fig. 1. Versuchsanordnung der Messung der relativen Fluoreszenzintensität.
Q: Lichtquelle; F_1 und F_2 : gekreuzte Filter; D_1 bis D_5 : Diaphragmen; P: Polarisator;
 K_1 und K_2 : Küvetten. (Näheres siehe im Text.)

Man füllt eine Küvette K_1 mit der Lösung, zu der der Parameterwert h_0 gehört, und eine andere Küvette K_2 mit der Lösung des Parameterwertes h_1 . K_1 bzw. K_2 wird vor bzw. hinter den Polarisator P einer Polarisationsmeßeinrichtung in der in Fig. 1 skizzierten Weise gelegt. Die Schichtdicke von K_1 wird so gewählt, daß das Erregungslicht der Wellenlänge λ in ihr nicht

¹ Bezüglich ihrer Definition s. Gl. (3).

gänzlich absorbiert werde, somit werden gleichzeitig das aus K_1 emittierte, wegen P linear polarisierte und das aus K_2 emittierte, teilweise polarisierte Fluoreszenzlicht in dem zu beobachtenden Lichtbündel enthalten. Mittels eines geeigneten gekreuzten Filters F_2 kann erreicht werden, daß nur der längstwellige Teil des Emissionsspektrums beobachtet wird. In diesem Falle haben — wegen der praktisch vernachlässigbaren Reabsorption — das aus K_1 und das aus K_2 ausgestrahlte, zur Messung gelangende Fluoreszenzbündel gleiche spektrale Verteilung. Führt man nun eine visuelle oder photoelektrische Polarisationsmessung bei dieser Anordnung durch und erhält man einen Polarisationsgrad p_{1i} , so läßt sich die relative Fluoreszenzintensität, d. h. das Verhältnis I_i der Anzahlen der in der Zeiteinheit in K_2 und in K_1 erzeugten sämtlichen Fluoreszenzlichtquanten in der Form

$$I_i = C' \frac{(1-p_{1i})(3-p_{2i})}{p_{1i}-p_{2i}} \quad (1)$$

schreiben, wobei C' ein unbekannter, von h_i aber praktisch unabhängiger Faktor ist und p_{2i} den nach Entfernung von K_1 zu messenden Polarisationsgrad des zur Messung gelangenden Teiles der in K_2 erzeugten Fluoreszenz bedeutet. Bei der ziemlich einfachen Herleitung von (1) wurde die Tatsache, daß die Intensität dieses zu beobachtenden Teiles mit $1/(3-p_{2i})$ proportional ist [1], in Betracht gezogen. (Betreffs der Berechnung des Polarisationsgrades von Lichtbündeln, die aus mehreren, in verschiedenem Maße polarisierten Strahlen bestehen, vgl. [1].)

Andererseits, wenn man die störende Wirkung der in K_2 auftretenden Sekundärfluoreszenz [2] außeracht lassen kann (s. unten), besteht für I_i auch die Relation

$$I_i = C'' (1 - e^{-k_{\lambda i} l}) \eta_i, \quad (2)$$

wobei C'' ein von h_i unabhängiger Faktor ist, $k_{\lambda i}$ bzw. η_i den Absorptionskoeffizienten bzw. die absolute Quantenausbeute der Lösung vom Parameter h_i und l die Schichtdicke von K_2 bezeichnen. Nach Bestimmung aller p_{1i} , p_{2i} und $k_{\lambda i}$ ($i=0, 1, 2, \dots$) erhält man $\eta_i(h_i)$ auf Grund von (1) und (2) durch

$$\eta_i(h_i) \equiv \frac{\eta_i}{\eta_0} = \frac{(1-p_{1i})(3-p_{2i})(p_{10}-p_{20})(1-e^{-k_{\lambda 0} l})}{(1-p_{10})(3-p_{20})(p_{1i}-p_{2i})(1-e^{-k_{\lambda i} l})}. \quad (3)$$

Läßt sich die Wirkung der Sekundärfluoreszenz nicht vernachlässigen, so muß η_0 mit einer absoluten Methode bestimmt werden; in diesem Falle korrigiert man sämtliche $\eta(h_i)$ bzw. η_i auf Grund von [3].

Die Methode — die den Vorteil besitzt, daß sie die Stabilisierung der Intensität des Erregungslichtes überflüssig macht — ist besonders unter Anwendung des in [4] beschriebenen Apparats sehr einfach. Bei diesem Apparat lassen sich nämlich die reziproken Depolarisationsgrade D_{1i} bzw. D_{2i} — statt einer komplizierteren Bestimmung der ihnen entsprechenden Größen p_{1i} bzw. p_{2i} — unmittelbar ablesen, und die Gleichungen (1) und (3) erhalten dann die einfachere Gestalt

$$I_i = C_1 \frac{D_{2i} + 2}{D_{1i} - D_{2i}} \quad (1a)$$

beziehungsweise

$$\eta(h_i) = \frac{(D_{2i} + 2)(D_{10} - D_{20})(1 - e^{-k_{\lambda 0} l})}{(D_{1i} - D_{2i})(D_{20} + 2)(1 - e^{-k_{\lambda i} l})} \quad (3a)$$

Zur Prüfung der Methode wurden Messungen an alkalisch-wäßrigen Fluoresceinlösungen verschiedener Konzentrationen c_i durchgeführt und die Meßergebnisse mit den in [3] publizierten (durch absolute Messungen erhaltenen) Resultaten verglichen. Es ergab sich, daß die mit der hier beschriebenen Methode erhaltenen Werte von $\eta(c_i)$ innerhalb einer Fehlergrenze von $\pm 2\%$ mit den Resultaten von [3] übereinstimmen. Diese Übereinstimmung scheint bei Ausbeutemessungen befriedigend zu sein.

* * *

Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. A. BUDÓ für seine wertvollen Ratschläge meinen besten Dank aussprechen.

Literatur

- [1] Вавилов, С. И.: Микроструктура света (Москва, 1950), S. 153–154.
- [2] Budó, A., I. Ketskéméty, E. Salkovits, L. Gargya: Acta Phys. Hung. 8, 181 (1957).
- [3] Budó, A., J. Dombi, L. Szöllösy: Acta Phys. et Chem. Szeged 2, 18 (1956).
- [4] Ketskéméty, I., L. Gargya, E. Salkovits: Acta Phys. et Chem. Szeged 3, 16 (1957).